

abziehen, behielt also $33,86 \text{ cc} = 0,6772 \text{ g SO}_3 = 95,21 \text{ Proc.}$ Das Oleum enthielt also in Wirklichkeit:

$$\begin{array}{r} 95,21 \text{ SO}_3 \\ 2,43 \text{ SO}_2 \\ 2,36 \text{ H}_2\text{O}. \end{array}$$

Den $2,36 \text{ H}_2\text{O}$ entspricht $10,49 \text{ SO}_3$; somit bleibt noch $95,21 - 10,49 = 84,72 \text{ Proc. freies SO}_3$. Man hatte also durch unrichtige Verrechnung der schwefligen Säure einen Irrthum von $8\frac{1}{4} \text{ Procent}$ freiem SO_3 zum Nachtheil der Fabrik begangen!

Genau dieselbe Rücksicht muss man natürlich nehmen, wenn man, statt das Wasser mit $4,444$ zu multipliciren, um das dadurch gebundene SO_3 zu finden, die bekannte Gnehm'sche Tabelle anwendet, die freilich im vorliegenden Falle keine Zeitersparniss bei der Rechnung gewährt. Man muss nämlich den ersten Theil der Rechnung ganz wie oben ausführen, also die vorhandenen Mengen von Gesamt- SO_3 , SO_2 und H_2O ermitteln. Die SO_2 muss aber doch ausser Spiel bleiben und darf nicht etwa, durch unrichtige Anwendung der Tabelle, so verrechnet werden, als ob sie Wasser wäre. Man darf also nicht in der Tabelle einfach die einem Gesamtgehalte von $95,21 \text{ Proc. SO}_3$ entsprechende Zahl aufsuchen, bez. durch Interpolation ermitteln; man käme dann auf nur $73,26 \text{ Proc. freies SO}_3$, also ein total falsches Resultat, noch falscher als vorhin. Vielmehr muss man sagen: die SO_2 bleibt zunächst ausser Betracht; die gefundenen $95,21 \text{ Proc. SO}_3$ müssen auf $95,21 + 2,36 = 97,57$ Theile wasserhaltige Säure verrechnet werden und machen dann $97,58 \text{ Proc. derselben aus}$. Beim Aufsuchen dieser Zahl und Interpoliren mit der Gnehm'schen Tabelle finden wir $86,82 \text{ Proc. SO}_3$ und $12,18 \text{ Proc. H}_2\text{SO}_4$. Diese $86,82 \text{ Proc.}$ müssen nun auf die SO_2 -haltige Säure umgerechnet werden, was $97,57 \times 86,82$

100

Wir sind also auf dasselbe Resultat wie vorher gekommen, haben aber erheblich mehr Rechnungen ausführen müssen, um so mehr, als die Interpolationen nicht gut im Kopfe auszuführen sind.

Im Obigen ist, wie bei allen bisher gegebenen Anweisungen zur Gehaltsbestimmung des Oleums, alles als H_2O angenommen, was nicht als SO_3 und SO_2 gefunden worden ist. Es wird sich aber jedenfalls empfehlen, auch die fixen Verunreinigungen durch Abdampfen zu bestimmen, da sonst der $4,444$ fache Betrag derselben an SO_3 zu wenig gefunden wird.

Die Flaschenfabrikation als Nebenindustrie der Eisenwerke.

Von

Edmund Jensch.

Keine Industrie erzeugt so gewaltige Mengen werthloser Abfälle als die Eisenindustrie in ihren Hochofenschlacken, in keinem anderen Fabrikationszweige gehen so ungeheuere Wärmemengen verloren als gerade hier bei der Erstarrung eben dieser Schlacken. Es ist daher die Pflicht aller Hüttenleute, die Wege ausfindig zu machen, welche die Grösse dieser Verluste zu vermindern im Stande sind, und wird sich derjenige dabei das höchste Verdienst erwerben, dem es gelingt, die Wärmequelle, welche in den noch flüssigen Schlacken zu Gebote steht, in ausgiebigster Weise verwertbar zu gestalten.

Da nun die Hochofenschlacke, welche Silicirungsstufe von Kalk u. s. w. immer sie darstellen mag, alle diejenigen Bestandtheile aufweist, aus welchen das in gewöhnlicher Weise erschmolzene Flaschenglas besteht, so geht mein Vorschlag nun dahin, bereits die noch flüssige Hochofenschlacke für die Herstellung gewöhnlicher farbiger Flaschen zu verwenden, wodurch nicht allein ein ansehnlicher Theil des Schlackenmaterials nutzbringende Verwendung fände, sondern auch gleichzeitig die demselben innewohnende Wärmemenge gewonnen würde. Bei keinem anderen Erzeugnisse als dem Glase übersteigen die Kosten für Kohlenaufwand so bedeutend diejenigen für die Rohmaterialien, weshalb gerade die Flaschenfabrikation in erster Linie berufen erscheint, diesem Missverhältniss entgegenzutreten und die Brennstoffkosten zu ermässigen. Dieser Bedingung würde durch ausgiebige Verschmelzung noch glutflüssiger Schlacken am allerbesten Genüge geleistet, d. h. es müssten, wenn irgendwie angängig, die Schlacken unmittelbar aus dem Hochofen oder, falls die örtlichen Verhältnisse dafür nicht günstig sind, sofort nach Füllung der Schlackenwagen aus diesen in die Schmelzwanne entleert und dort mit Sand und Alkalien zu Glas verschmolzen werden.

Allerdings würde bei Ausführung dieses Gedankens die Flaschenfabrikation ihre schon „aus dem Alterthum überlieferte Selbständigkeit“ verlieren und zu einem Nebengewerbe des Hochofenbetriebes herabsinken; aber ist es nicht vielen anderen Industriezweigen ähnlich ergangen? Sind die Fabrikationen von Koks, Theer, Benzol, Ammonsulfat, Phosphatdünger, Schlackencement u. v. a. m. nicht ebenfalls Hilfsindustrien

geworden in Folge des rastlosen Fortschrittes der Technik? Gebietet nicht die wirtschaftliche Lage mit zwingender Nothwendigkeit, alle Abfälle thunlichst auszunutzen? Nachfolgende Betrachtungen mögen darthun, welche Vortheile beiden Theilen, der Eisen- und Hohlglasindustrie, aus engem Anschluss ihrer Betriebe erwachsen würden. Nach den Untersuchungen von Gustav Westmann in Stockholm (vergl. Verh. Gewerbe. 1886) werden zur Herstellung von 1 k Glas aus seinen Urbestandtheilen Sand, Calciumcarbonat und Glaubersalz 611 w benöthigt. Nach Åkermann aber (vgl. Stahleisen 1886, 388) besitzen diese Schlacken im Mittel von 78 untersuchten Producten der verschiedenartigsten Hochofenwerke einen Wärmeverrath von 400 w. Daraus ergibt sich, dass zur Verwandlung von 1 k Hochofenschlacke in etwa 1,34 k Glas eine Zufuhr von 419 w genügt ($611 \times 1,34 = 819 - 400$), d. h. die Bildung von 1 k Glas findet statt, wenn dem Gemenge aus flüssiger Schlacke und dem Zusatz von Sand und Alkali noch $\frac{3}{4} \cdot 419 = 316$ w zugeführt

werden. Es sind dabei die Wärmeverluste durch Strahlung, zur Flüssigerhaltung der Glasmasse u. s. w. in beiden Fällen als gleich gross betrachtet¹⁾. Unter so äusserst günstigen Betriebsverhältnissen, unter denen G. Westmann seine Versuche anstellen konnte, würde also die Wärme- bez. Kohlenersparniss $\frac{611 - 319}{611} = 298 \text{ w} = 48 \text{ Proc.}$

betragen. Der Vortheil ist allen kleineren Glashütten gegenüber noch ein wesentlich höherer. Es würde z. B. — die günstigsten derzeitigen Betriebsbedingungen vorausgesetzt — eine Flaschenbütte, welche jährlich acht Millionen Flaschen herstellt und mit Saarkohle zu arbeiten gezwungen ist, alsdann gegen 5000 t Kohle im Jahre erübrigen können.

Zu diesem ausschlaggebenden Vortheile kommen noch andere, mindere, die aber gleichfalls noch weitere Ermässigungen der Gesteungskosten herbeizuführen im Stande sind. Einmal würde der allergrösste Theil der Kosten für Beschaffung von Rohmaterialien, namentlich von Kalkstein, in Wegfall gelangen, da ja andernfalls das Eisenwerk die Schlacke auf die Halde stürzen muss. Da ferner zur Erzeugung von Glas aus Schlacke ein Sandzusatz erforderlich ist, so würde sich auch für manchen sandigen Flugstaub, wie

solcher sich in den Kanalleitungen u. s. w. der Hochöfen mehr oder minder gefärbt absetzt, Gelegenheit zur Verarbeitung bieten. Ausserdem aber wären diese Schlacken die billigste Alkaliquelle für die Hohlglasfabrikation. Beträgt doch nicht selten der Gehalt an Natron und Kali darin 3 Proc. Nimmt man aber als Durchschnittssatz auch nur 1 Proc. an, so wird — da die meisten Flaschengläser nur 4 bis 6 Proc. Alkalien enthalten — gerade an dem theuersten Bestandtheile des Glases eine Ersparniss von 11 bis 18 Proc. erzielt. Nicht zu gedenken der Betriebsverbilligungen, welche dadurch entstehen, dass infolge der nun allgemein üblichen Benutzung eiserner Flaschenformen die kleinen Glashütten hohe Anschaffungs- und Reparaturkosten sich auferlegen müssen, während die trefflich eingerichteten Werkstätten und Drehereien der grossen Eisenwerke durch derartige Nebenarbeiten eine kaum fühlbare Inanspruchnahme erführen.

Die Hochofenschlacken bestehen aus Kalk- und Magnesiasilicaten, vermischt mit denen von Thonerde, Eisen, Mangan und den Alkalien, also aus denselben Bestandtheilen, aus denen das gewöhnliche, aus Sand und Kalkstein erschmolzene Glas sich zusammensetzt, nur dass der Kieselsäuregehalt in letzterem erheblich höher ist. Eine Anreicherung der Masse auf den gebräuchlichen Gehalt an SiO_2 durch entsprechende Gattirung an der Hand analytischer Betriebscontrole ist leicht durchführbar, da die frischen Hochofenschlacken durch Mineralsäuren schnell zersetzt werden, ihre Analyse daher ohne Zeitverlust ausführbar ist. Namentlich gilt dies für die Bestimmung von Kalk und der Metalloxyde und -oxydule. Ferner besitzt jeder Hochofenleiter eingehende Kenntnisse über die Beschaffenheit seiner Schlacken, deren Änderung nur beim Wechsel der Möllierung erfolgt. Aber selbst bei unliebsamen Störungen im Gange des Hochofens kann in kürzester Zeit durch titrimetrische Untersuchungen die Zusammensetzung der Schlacke soweit erkannt werden, dass eine richtige und rechtzeitige Gattirung des Glasesatzes ohne Arbeitsunterbrechung möglich ist und Störungen in dem vom Hochofen abhängigen Glaswannenbetriebe nicht zu fürchten sind. Wohl ist mir bekannt, dass auf verschiedenen Glashütten mit Hafenbetrieb granulirte oder gemahlene Hochofenschlacke eine Zeitlang Verwendung fand, deren Verschmelzung aber infolge angeblicher Misserfolge wieder aufgegeben wurde. Ein Hinweis darauf ist aber belanglos, weil die Flaschenhütten diese Schlacken ohne jede analytische Controle verarbeiteten.

¹⁾ Ferner blieb noch die bedeutende Wärmemenge unberücksichtigt, welche die flüssigen Schlacken in Folge ihrer hohen Überhitzung über den Schmelzpunkt hinaus als „Überhitzungswärme“ abzugeben vermögen.

Auch wurde wohl in den meisten dieser Fälle die Schlacke mehr oder minder als färbender Bestandtheil aufgefasst, nicht aber als Grundmaterial für die Glasmasse, als Mittel, den Kohlenbedarf zu vermindern. Liegt doch auch bei Gebrauch erstarrter Schlacke schon eine Brennstoffersparniss darin, eine höhere Silicirungsstufe aus einem z. B. Bisilicat und aus Sand als aus Kieselsäure und Basen unmittelbar zu erreichen.

Auf die etwaigen Einwürfe, dass die Güte solchen „Schlackenglases“ leiden könne und die Lauterkeit desselben gefährdet würde durch den Gehalt der Schlacken an Alkalibez. Erdkalipolysulfiden, ist zu erwidern, dass in Folge unvollständiger Zerlegung des Natriumsulfats auch in den bisherigen Gläsern diese Verbindungen regelmässige Begleiter der Silicate sind. Fehlen auch noch eingehende Untersuchungen über die Wechselbeziehungen der Calciumsulfurete mit Natriumsulfat bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Silicaten, so haben mir doch bereits diesbezügliche Versuche dargethan, dass auch Gläser, die aus einem 60 Proc. Hochofenschlacke enthaltenden Gemenge hergestellt werden, vollkommen lauter zu erschmelzen sind. Selbstredend müsste aber durch genaue Versuche und Gattirungen der Flüssigkeitsgrad festgestellt werden, welchen solche Gläser bei der gebräuchlichen Temperatur haben müssen, um eine bequeme Verarbeitung vor der Pfeife zu ermöglichen.

Was nun den Magnesiagehalt der Hochofenschlacken anbetrifft, so ist auch die Befürchtung, dass er die Schmelzbarkeit des Glases erschwere und die Lauterkeit desselben störe, nur zum kleinsten Theile berechtigt. Wohl wird in den meisten Lehrbüchern der Glastechnik diese Base als Erbfeindin der Flaschenindustrie bezeichnet, und doch mit Unrecht, da eine alte Erfahrung lehrt, dass dasselbe Silicat von Kalk und Magnesia leichtschmelziger ist als das aus nur einem dieser Bestandtheile. Allerdings darf der Magnesiagehalt eine bestimmte Grenze nicht überschreiten, und gilt für alle Silicirungsstufen das Gesetz, dass man mit Vergrößerung des Magnesiagehaltes über diese Grenze hinaus die Leichtschmelzbarkeit verringert. So ist z. B. für Bisilicate das günstigste Verhältniss $9 \text{ Ca O} : 4 \text{ Mg O}$, für 2,5-Silicate $7 \text{ Ca O} : 2 \text{ Mg O}$.

Da nun die z. B. im Saargebiet erzeugten Flaschengläser in Folge des dolomitführenden Kalksteins zumeist 3 bis 6 Proc. Mg O aufweisen, einen Gehalt, der sich auch in den meisten deutschen Hochofenschlacken nicht höher stellen wird, so ist daher eine Ver-

schlechterung des Glasmaterials aus diesem Grunde nicht zu befürchten.

Hinsichtlich der Färbung des Glases ist zu bemerken, dass — soweit es sich um grüne, goldgelbe oder dunkelbraune Farbtöne handelt. — nirgends besser als auf einer Eisenhütte die Färbung gehandhabt werden kann, da dort die färbenden Stoffe, die Eisen- und Manganoxyside, als Erze, Zwischen- oder Nebenproducte in überreichlichem Maasse zur Verfügung stehen. Zur Erzielung der bekannten braunrothen Schlegelfarbe müssten allerdings noch die Dienste des Braunsteins in Anspruch genommen werden. Indessen wird bei der jetzigen Fabrikation diese Färbung nicht allein erzielt durch die oxydirende Wirkung des freiwerdenden Sauerstoffes, sondern zum nicht geringen Theile auch durch die gebildeten Mangansilicate — es bietet daher keine Schwierigkeiten, durch die Hochofenschlacke allein oder durch weiteren Zusatz von Cupolofenschlacke, die bekanntlich 10 bis 24 Proc. Manganoxydul enthält und als Nebenproduct beim Umschmelzen des für die Stahlfabrikation bestimmten Eisens gewonnen wird, erhebliche Ersparnisse an Braunstein herbeizuführen. Praktische Versuche mit Cupolofenschlacke des St. Ingberter Stahlwerks haben bereits unter den jetzigen Betriebsverhältnissen vollauf bestätigt, dass sich mit derselben der Bedarf an Braunstein ganz wesentlich beschränken lässt unter Innehaltung eines gleichgesättigten Farbentones. Bei den sogenannten goldgelben Gläsern (Bierflaschen) können durch Zusatz von Cupolofenschlacke ohne Bedenken 80 bis 90 Proc. an Braunstein erspart werden, bei den braunrothen ist die Menge des letzteren auch bereits mit Erfolg um 30 bis 35 Proc. vermindert worden. Der Eisenindustrie bietet sich also schon jetzt ein Absatzgebiet für ihre noch geringwerthigen Cupolofenschlacken²⁾. Ob es jedoch durchaus nothwendig ist, den Betrieb auf so vielerlei Farbtöne für Flaschen des gewöhnlichen Haushalts und Grossbedarfs einzurichten, ist eine Frage, die von dem kaufmännischen Geschick des Verkäufers abhängt, da sich viele Hütten nur mit der Herstellung einer Farbe befassen. Dunkle Töne (z. B. für lichtempfindliche Flüssigkeiten, böartige Liköre) sind erreichbar durch Zugabe von kohlenstaubhaltigen Flugaschen, Flugstaub.

²⁾ Stellt sich z. B. der Preis für 10 t minderwerthigen, eisenschüssigen Braunsteins (Feinkorn 56 Proc. Mn O₂ = 35 Proc. Mn) frei Glashütte auf 540 M., derjenige für die gleiche Menge Cupolofenschlacke auf 45 M. bei einem Gehalte von 11 bis 12 Proc. Mn, so ist der Gewinn in die Augen springend, zumal diese Schlacke äusserst leichtschmelzig ist.

Versuche grösseren Maassstabes, die ich mit granulirter Hochofenschlacke (25 bis 33 Proc. des Gemengesatzes) anstellte, haben die Möglichkeit des directen Erschmelzens von Glas aus Schlacke ergeben; indessen muss die Einrichtung der Glaswanne derart abgeändert werden, dass nicht Schmelz- und Arbeitsraum schrankenlos zusammenhängen. Da der Schmelzpunkt der Schlacken sehr niedrig liegt, weit unter der Temperatur, bei welcher das höhere Silicat sich bildet, so beginnt die Schlacke bald aus dem Gemengebrei abzufließen, wodurch sich zwei flüssige Glasschichten bilden, eine leicht- und eine zähflüssige. Erfolgt dagegen das Einschmelzen in geschlossenem Raume, so dass das Glas — ähnlich wie bei manchen Tafelglaswannen — durch eine tiefegelegene Öffnung in der Scheidewand zwischen beiden Wannentheilen abfließen kann, so wird bei genügender Grösse des Schmelzraumes ein lauterer Glas entstehen. Da schon schwierigere bautechnische Fragen in der Industrie gelöst sind, so wird auch dieses vorläufige Hinderniss mit Leichtigkeit zu überwinden sein.

Zum Schlusse sei noch des Thonerdegehaltes der Hochofenschlacken gedacht. Wenn anerkanntermaassen derselbe auch zumeist 10 bis 15 Proc. beträgt, während die meisten Flaschengläser davon nur 2 bis 3 Proc. enthalten, so steht doch ausser Frage, dass derselbe nicht von schädlicher Wirkung sein kann. Einmal würde obiger Gehalt beim Verschmelzen der Schlacken auf — im Höchsfalle — 10 Proc. herabgedrückt werden, andererseits führen aber auch die bekannten Gerresheimer Gläser anstandslos bis 11 Proc. Al_2O_3 . Nicht weniger Thonerde enthält aber auch das aus Granit erschmolzene Glas der württembergischen Schwarzwaldhütten, und wird gerade dem Thonerdegehalt desselben die Thatsache der schnellen Klärung des Weines in solchen Flaschen zugeschrieben. Ob mit Recht, bleibe hier unerörtert. Jedenfalls aber bildet die Verarbeitung derartiger Gesteine das Ideal jedes Flaschenfabrikanten.

Vorstehende Ausführungen bezwecken nur einen neuen Hinweis auf die Wärmespeicher, welche unsere Hochöfen uns täglich bieten, ohne dass ein Weg zur wirthschaftlichen Verwerthung derselben bisher beschritten wäre, und gibt sich Verf. der Hoffnung hin, dass — ähnlich dem Acetylen — auch diese Wärmequellen einen heilsamen Fortschritt in unserer technischen Entwicklung bald auszuüben im Stande sind. Und sollte Europa zögern, die Flaschenfabrikation in andere Bahnen zu weisen, so wird Amerika uns belehren, das auch Carborund und Calciumcarbid praktisch verwertbar machte.

Bei dieser Gelegenheit sei endlich noch einer anderen Alkaliquelle Erwähnung gethan, welche die Flaschenindustrie gleichfalls unbenutzt lässt, obwohl gerade sie für dieselbe bequeme Verwendung fände. Es sind dies die Flugaschen der Sodaöfen, aus denen die Alkalien durch die chemische Industrie wegen des hohen Gehaltes an Kieselsäure u. s. w. nur in äusserst beschränktem Maassstabe vortheilhaft wiedergewonnen werden können, wie z. B. bei der Herstellung von Antichlor. Aber meistens bleibt dieser Schatz ungehoben.

Ähnliches gilt von den grossen Halden von Sodarückständen, die sich im Laufe der Jahre um die Fabriken aufthürmen und ebenfalls für die Zwecke der Glasindustrie nutzbar gemacht werden könnten.

Über Erdölseifen und ihre Löslichkeit im Petroleum.

Die Löslichkeit von Erdölseifen im Petroleum beschäftigte die Bakuer Chemiker bereits i. J. 1884; Eichler behauptete schon damals, dass die sauren Seifen im Petroleum löslich, die neutralen aber unlöslich seien. Auf Lissenko's Veranlassung unterwarf Rosenblatt diesen Gegenstand einer Untersuchung und fand, dass die neutralen Salze der Erdölsäuren im trockenen Zustande zerreiblich sind, die sauren Erdölseifen eine klebrige, gelbliche Masse bilden, welche in wenig Wasser ohne Zersetzung gelöst werden kann, auch im Äther sich leichter löst als das neutrale Salz und mit Petroleum in jedem Verhältniss mischbar ist; aus einer solchen Mischung kann man mittels kräftiger Natronlauge fast die ganze Seife ausscheiden. Durch Umsetzung der neutralen Natronseife mit Chlorcalcium erhält man eine neutrale Erdölkalkseife und bei Zusatz von Erdölsäure zur letzteren entsteht eine saure Kalkseife, welche der entsprechenden Natronseife ähnlich ist, jedoch durch Wasser leichter zersetzt wird. Rosenblatt bereitete endlich auch Erdölseifen mit einem Überschuss von Natron bez. Kalk und untersuchte die Löslichkeit aller drei Erdölseifengattungen im Petroleum. In 1000 g Petroleum waren löslich:

	Natronseife	Kalkseife
Neutral	1,53	1,45
Sauer	unendlich	1,10
Basisch	0,15	0,0

Die neuerdings von Lissenko und Stepanoff (Dingl. 290, 139) bemerkte Dissocia-